过渡金属硫属化合物层间异质结构的可控制备和能源应用

史建平^{1,2}, 周协波^{1,2}, 张哲朋², 张艳锋^{1,2*}

1. 北京大学工学院材料科学与工程系, 北京 100871;

2. 北京大学化学与分子工程学院纳米化学研究中心, 北京 100871

* 联系人, E-mail: yanfengzhang@pku.edu.cn

2016-12-12 收稿, 2017-01-16 修回, 2017-01-20 接受, 2017-05-11 网络版发表

科技部重点研发计划(2016YFA0200103)、国家自然科学基金(51472008, 51290272, 21201012, 51121091, 51072004, 51201069)、北京市科学技术委员会(Z151100003315013)和清华大学低维量子物理国家重点实验室开放基金(KF201601)资助

摘要 随着石墨烯及其优异性质被发现以来, 二维层状材料成为了材料科学领域研究的热点. 二维层状材料每个片层内的原子通过化学键连接, 片层间以弱范德华力相互堆垛. 这种几何结构使得二维层状材料在晶格不匹配和生长方法不兼容的情况下, 彼此之间仍然能够相互混合和匹配, 从而衍生出很多范德华层间异质结构. 这种异质结构利用了不同堆垛材料迥异的物理和化学性质, 在电子、光电子器件、可再生能源储存和转化等领域得到了广泛的应用. 需要指出的是, 大面积、大畴区、可控制备本征层间异质结构是实现其实际应用的首要条件. 本文总结了基于过渡金属硫属化合物(MX₂)和石墨烯(graphene)层间异质结构的最新研究成果, 重点描述了MX₂/graphene和MX₂/MX₂层间异质结构的化学气相沉积(CVD)可控制备、新奇物理性质探索以及这两类异质结构在能源领域(电/光催化析氢反应)中的应用, 并讨论了所存在的问题和未来发展方向.

关键词 石墨烯, 过渡金属硫属化合物, 层间异质结构, 电催化析氢反应, 光催化析氢反应

过渡金属硫属化合物是一类层状材料, 其化学组成可表述为MX₂, 其中M代表过渡金属原子(Mo, W等), X表示硫族原子(S, Se, Te等). 单层MX₂是以X-M-X的形式通过共价化学键构筑而成, MX₂的层与层之间是非常弱的范德华相互作用^[1]. 单层MX₂具有区别于块体材料的电学^[2]、光学^[3]、热学^[4]和力学^[5]等特性, 在高性能场效应晶体管^[6]、超导^[7]、非线性光学^[8]和谷电子学^[9]等领域得到了广泛研究. 利用单层MX₂直接带隙的能带结构^[11]和石墨烯(graphene)超高载流子迁移率^[10]构筑而成的MX₂/graphene层间异质结构, 近年来在电子^[2]、光电子^[11]和电催化析氢反应^[12]等领域得到了广泛应用. 除MX₂/graphene层间

异质结构以外, 具有不同带隙宽度的单层MX₂堆垛而成的MX₂/MX₂层间异质结构也引起了人们的极大关注^[13,14]. 理论计算表明, MoS₂/WS₂层间异质结构是一种II型半导体, 导带和价带分别位于MoS₂和WS₂上, 这种II型能带结构实现了电子-空穴对的自发分离, 在超快电荷传输和光电探测等领域具有潜在的应用价值^[13~15].

需要指出的是, MX₂/graphene和MX₂/MX₂层间异质结构通常采用机械剥离/层层堆垛以及液相化学反应的方法获得. 机械剥离/层层堆垛构筑的MX₂/graphene和MX₂/MX₂层间异质结构具有很高的结晶质量, 适用于基础结构表征和光电原型器件构建. 但

引用格式: 史建平, 周协波, 张哲朋, 等. 过渡金属硫属化合物层间异质结构的可控制备和能源应用. 科学通报, 2017, 62: 2180–2194

Shi J P, Zhou X B, Zhang Z P, et al. Controllable syntheses and energy related applications of MX₂ heterostructures (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 2180–2194, doi: 10.1360/N972016-01387

是,这种制备方法很难实现异质结构的批量生产以及畴区尺寸、层厚和层间扭转角度的精确控制.液相化学反应制备的 $\text{MX}_2/\text{graphene}$ 层间异质结构,其结晶质量相比机械剥离法有明显降低.同时溶液相的引入有可能污染异质结构的表/界面,不利于其在电/光学器件上的实际应用.

化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)法是一种能够制备高质量、大面积、层厚可控纳米材料的方法.目前这种方法被广泛地应用于石墨烯^[16,17]、氮化硼^[18,19]和 MX_2 ^[20~27]等二维层状材料的制备.2012年美国麻省理工学院Kong课题组^[28]以 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 为前驱体,在铜箔上CVD生长的石墨烯上制备了 MoS_2 .然而,这种方法获得的 MoS_2 畴区尺寸小($<100\text{ nm}$)、层厚不可控(单层和多层共存).随后美国海军实验室Jonker课题组^[29]将铜箔上CVD生长的石墨烯转移到 SiO_2/Si 衬底上,以 MoO_3 和S粉为前驱体,利用常压CVD的方法在 $\text{graphene}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 上制备了单层 MoS_2 薄膜.但是,石墨烯转移过程的引入,使得所制备 $\text{MoS}_2/\text{graphene}$ 层间异质结构的界面受到了有机物污染,无法获得 $\text{MoS}_2/\text{graphene}$ 本征的光电特性.此外,CVD的方法也被广泛应用于 MX_2/MX_2 层间异质结构的可控制备.美国莱斯大学Ajayan课题组^[30]利用常压CVD的方法,以 MoO_3 、W和S粉为前驱体,在 SiO_2/Si 衬底上制备了 WS_2/MoS_2 层间异质结构.然而,由于成长气氛中Mo和W元素共存,所制备 WS_2/MoS_2 层间异质结构发生了Mo和W两种元素的复混和掺杂,无法获得本征 WS_2/MoS_2 层间异质结构.随后,清华大学焦丽颖课题组^[31]以 $\text{WO}_{3-x}/\text{MoO}_{3-x}$ 核壳纳米线作为前驱体,实现了 MoS_2 和 WS_2 的顺序生长,进而获得了本征 WS_2/MoS_2 层间异质结构.

本课题组^[32,33]利用两步CVD的方法实现了金箔(Au)上 $\text{MoS}_2/\text{graphene}$ 层间异质结构的可控制备.由于制备中没有任何转移过程的引入,获得的 $\text{MoS}_2/\text{graphene}$ 层间异质结构具有干净和本征的界面.值得一提的是,利用这种方法获得的 MoS_2 均是单层厚度.通过调控 $\text{graphene}/\text{Au}$ 和前驱体(MoO_3)之间的距离,实现了 $\text{graphene}/\text{Au}$ 上 MoS_2 的覆盖度从亚单层到满层的调节.利用低温扫描隧道显微镜/谱(scanning tunneling microscopy and spectroscopy, STM/STS)实现了 $\text{MoS}_2/\text{graphene}$ 原子尺度形貌和本征局域电子结构的直接观测.结合STS和光致发光谱(photoluminescence, PL),获得了 $\text{MoS}_2/\text{graphene}$ 层间异质结构的激子结合

能.考虑到氢离子在 $\text{MoS}_2/\text{graphene}$ 活性位点具有较低的吸附势垒,将 $\text{MoS}_2/\text{graphene}/\text{Au}$ 直接用于电催化析氢反应,并实现了高效的产氢效果^[34].此外,选用两步CVD的生长方法,通过生长温度和生长顺序的调控,在Au箔上选择性地构筑了 MoS_2/WS_2 和 WS_2/MoS_2 层间异质结构.两步CVD方法的选择有效避免了不同过渡金属元素(Mo和W)之间的互混和掺杂,直接获得了更加本征和高质量的异质结构^[35].需要指出的是,在 MoS_2/WS_2 异质结构中,A-A堆垛形式占主导,而 WS_2/MoS_2 异质结构中,A-B堆垛形式占优.更有趣的是,这两种不同堆垛顺序的异质结构在光催化析氢反应中显示出了截然相反的效果.光照下 MoS_2/WS_2 的析氢效率明显增强,而 WS_2/MoS_2 的析氢效果则减弱.本文将以这些研究成果为主线,系统地阐述 $\text{MX}_2/\text{graphene}$ 和 MX_2/MX_2 层间异质结构的可控制备、精密表征及在电/光催化析氢反应中的应用,并对该领域的未来发展趋势以及面临的挑战进行简要的总结和展望.

1 $\text{MX}_2/\text{graphene}$ 层间异质结构的应用和制备方法

顺序堆垛单层 MX_2 和石墨烯所构筑的层间异质结构,因其独特的物理特性(超导^[36,37]、电荷密度波^[38]、舒布尼科夫-德哈斯振荡^[39]等)及在电子、光电子器件、可再生能源储存和转化等领域多元的应用前景^[12,33,34,37,39~41],近年来迅速引起了广泛关注.构筑高质量本征 $\text{MX}_2/\text{graphene}$ 层间异质结构是实现新奇物理性质研究和应用探索的前提.

理论计算表明,氢离子在 $\text{MoS}_2/\text{graphene}$ 层间异质结构(0.11 eV)活性位点的吸附势垒相比单一 MoS_2 (0.17 eV)明显降低^[42].因此, $\text{MoS}_2/\text{graphene}$ 有望实现更加高效的电催化产氢.美国斯坦福大学Dai课题组^[43]利用溶剂热合成法,以 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 为前驱体,在还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, rGO)上制备了 MoS_2 纳米粒子. MoS_2 纳米粒子丰富的催化活性位点以及 MoS_2 与rGO之间强电子耦合,使得 MoS_2/rGO 表现出了极强的电催化析氢特性,开启电压为0.1 V,塔菲尔斜率为41 mV/dec(图1(a)).随后,美国罗格斯大学Chhowalla课题组^[12],以 WCl_6 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ 作为前驱体通过液相化学反应的方法在rGO上制备了 WS_2 的纳米片,塔菲尔斜率为58 mV dec⁻¹.

考虑到单层 MX_2 的直接带隙能带结构和石墨烯

超快的电子传输性能, $\text{MX}_2/\text{graphene}$ 层间异质结构在电子和光电子器件上具有广阔的应用前景. 英国曼彻斯特大学Novoselov课题组^[44]以机械剥离单层 WS_2 和石墨烯构筑了 $\text{graphene}/\text{WS}_2/\text{graphene}$ 光伏器件. WS_2 电子态密度中的范霍夫奇异点(Van Hove singularities)增强了该器件的光/物相互作用, 进而导致了更强的光吸收和更多的电子-空穴对, 使得该器件的光响应度高达 0.1 A/W , 量子产率为30% (图1(b)). 理论计算显示, 单层 MoS_2 室温下的电子迁移率为 $400 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[45], 然而实验所获得的迁移率均低于 $100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[6,20~22]. 金属电极与 MX_2 之间的高接触电阻是导致迁移率低于理论值的主要原因^[46]. 为此,

美国哥伦比亚大学Hone课题组^[47]以机械剥离单层石墨烯作为机械剥离不同层厚 MoS_2 的接触电极, 构筑了 $\text{graphene}/\text{MoS}_2$ 场效应晶体管, 并测得低温下(12 K)六层 MoS_2 的霍尔迁移率高达 $34000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, MoS_2 与石墨烯的接触电阻仅为 $1 \text{ k}\Omega \mu\text{m}$ (图1(c)).

实现 $\text{MX}_2/\text{graphene}$ 层间异质结构在电子、光电子和能源领域中的应用, 可控制备大畴区、大面积、高质量 $\text{MX}_2/\text{graphene}$ 层间异质结构是前提. 目前这类异质结构的制备方法主要有3种: (1) 机械剥离 MX_2 和石墨烯, 然后通过层层堆垛的方法获得(图1(d))^[48]; (2) 在CVD生长的石墨烯上, 通过 $(\text{NH}_4)_2\text{MX}_4$ 溶液的热分解制备(图1(e))^[28]; (3) 在外延生长的石墨烯上,

图1 $\text{MX}_2/\text{graphene}$ 层间异质结构的应用和制备方法. (a) MoS_2/rGO 的示意图与电催化析氢反应极化曲线^[43]; (b) $\text{graphene}/\text{WS}_2/\text{graphene}$ 层间异质结构的门依赖 I - V 曲线^[44]; (c) $\text{MoS}_2/\text{graphene}$ 层间异质结构的载流子迁移率与载流子浓度关系图^[47]; (d) $\text{graphene}/\text{MoS}_2/\text{graphene}$ 层间异质结构的示意图和扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)图^[48]; (e) CVD $\text{graphene}/\text{铜箔}$ 上制备 MoS_2 的示意图和原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)图^[28]; (f) 外延双层 $\text{graphene}/\text{SiC}$ 上制备单层 MoSe_2 示意图和扫描隧道显微镜图(扫描条件: $V_s=-0.9 \text{ V}$, $I_t=20 \text{ pA}$, $T=5 \text{ K}$)^[49]

Figure 1 Applications and syntheses methods of $\text{MX}_2/\text{graphene}$ vertical heterostructures. (a) Schematic and polarization curves of MoS_2/rGO in hydrogen evolution reaction^[43]; (b) gate-dependent I - V curves of $\text{graphene}/\text{WS}_2/\text{graphene}$ heterostructure^[44]; (c) the relationship of mobility and carrier density of $\text{MoS}_2/\text{graphene}$ heterostructure^[47]; (d) schematic and SEM image of $\text{graphene}/\text{MoS}_2/\text{graphene}$ vertical heterostructure^[48]; (e) schematic and AFM image of $\text{MoS}_2/\text{graphene}/\text{Cu}$ ^[28]; (f) schematic and STM image of monolayer MoSe_2 on bilayer graphene ($V_s=-0.9 \text{ V}$, $I_t=20 \text{ pA}$, $T=5 \text{ K}$)^[49]

通过分子束外延的方法获得MX₂(图1(f))^[49]。然而, 以上制备方法均不同程度地存在缺陷. 所获得MX₂的畴区尺寸小、层厚不可控、界面易污染、制备工艺复杂无法实现批量生产等. 因此, 寻找一种畴区尺寸/层厚可控、大面积、批量制备的生长工艺是目前材料科学领域关注的焦点.

总之, MX₂/graphene层间异质结构, 利用了MX₂和石墨烯迥异的物理和化学性质, 在电子、光电子器件、可再生能源储存和转化等领域具有潜在应用价值. 可控制备、大畴区、大面积高质量MX₂/graphene层间异质结构是实现其实际应用的前提.

2 Au箔上MoS₂/graphene层间异质结构CVD制备及其在电催化析氢反应中的应用

MX₂/graphene层间异质结构的可控制备是实现新奇物理性质研究和实际应用探索的首要条件. CVD是一种兼顾材料质量、制备效率和制备成本的方案, 因而被认为是一种能够实现大畴区、大面积、高质量二维材料批量生产和规模应用的最可能途径. 二维材料的CVD生长过程中, 前驱物需要经由气相引至生长基底表面, 使得生长体系的压力以及载气的成分和流量均会对生长结果产生重要影响. 尽管丰富的实验参数给体系优化带来了一定的复杂性, 却也提供了更大的调节空间, 使得在合适的参数组合下能够获得令人意外的生长结果. 以下将详细阐述Au箔上MoS₂/graphene层间异质结构的两步CVD可控制备、精密表征及该异质结构在电催化析氢反应中的应用.

2.1 Au箔上两步CVD制备MoS₂/graphene层间异质结构

由于MX₂生长过程中通常采用S粉作为前驱体, 而大多数金属箔材(如铜、镍、铁)在高温下均会和S蒸气发生化学反应, 生成粉末状的金属硫化物. 因此这些金属箔材不适合作为MX₂的生长基底. Au箔在S蒸气氛围下显示了非常强的化学惰性, 不会和S发生化学反应, 仍然保持原有的形状和性质不被破坏, 因而是一种非常优异的生长基底. 值得一提的是, 最近武汉大学付磊课题组^[50]在较廉价的Ni-Ga合金基底上实现了MoS₂/h-BN层间异质结构的可控制备, 进而

为MX₂的生长提供了更广泛的选择空间. 通过两步CVD方法在Au箔上实现了MoS₂/graphene层间异质结构的可控制备(图2(a))^[32]. Au箔上石墨烯的常压CVD生长过程: Au箔被放置于内径为1英寸(1英寸=2.54 cm)的三温区管式炉(lindberg/blue M)中, 生长温度为900℃, 生长时间为30 min, 所用碳源为甲烷(流量为5 sccm(1 sccm表示1 mL min⁻¹)), 载气为氩气(100 sccm)和氢气(10 sccm). 扫描电子显微镜表征显示, Au箔上获得了层厚均匀的石墨烯薄膜(深色区域为石墨烯, 浅色区域为裸漏Au基底)(图2(b)). 拉曼光谱显示, Au上石墨烯的G峰和2D峰分别位于1589和2685 cm⁻¹, G峰和2D峰强度比为0.45, 这表明所获得石墨烯薄膜是单层的(图2(d)). 随后将graphene/Au转移至MoS₂的生长管式炉中, 利用低压CVD的方法进行MoS₂的生长. Graphene/Au上MoS₂生长过程: 前驱体MoO₃和graphene/Au分别被放置于内径为1英寸的三温区管式炉中, 在MoO₃和Graphene/Au中间施加隔热套, 对MoO₃和graphene/Au的温度分别进行控制(放置MoO₃温区的温度固定为530℃, graphene/Au的温度为680℃); 升华S粉放置于管式炉的外部, 并用加热带进行加热(加热温度固定为102℃); 当MoO₃被加热到530℃时, 会被气化的S粉部分还原形成易挥发的低值氧化物MoO_{3-x}, 随后MoO_{3-x}和进一步被硫化形成的MoS₂被载气(Ar)输运到graphene/Au上. SEM表征显示, graphene/Au上形成了三角形的MoS₂, 畴区尺寸为200 nm(深色三角形区域为MoS₂, 浅色区域为graphene/Au)(图2(c)). 图2(d)中的拉曼光谱显示, MoS₂的两个特征峰(E_{2g}^1 和 A_{1g})分别位于385.5和405.7 cm⁻¹, 两个特征峰的位置间距为20.2 cm⁻¹. 这两个特征峰的间距与前期报道的绝缘基底上制备的单层MoS₂特征峰间距是一致的^[20~22], 进而证明了在graphene/Au上获得了单层MoS₂. 需要指出的是, 通过两步CVD方法在Au箔上制备的MoS₂/graphene层间异质结构可以完整无损地转移到其他任意衬底上(图2(e)), 为该异质结构的进一步应用提供了前提. Au箔上MoS₂/graphene的转移方法: 对载有MoS₂/graphene的Au箔表面进行3000 r/min的旋涂样品支撑膜(聚甲基丙烯酸甲酯(poly(methylmethacrylate), PMMA)), 而后在170℃的加热台上烘干; 将烘干后的样品置于Au箔刻蚀剂中进行Au基底的刻蚀(金箔刻蚀剂为KI+I₂+H₂O, 质量比为1:4:40); 将PMMA支撑的MoS₂/graphene从Au刻蚀剂中捞出, 并在去离子水中

图2 Au箔上两步CVD制备MoS₂/graphene层间异质结构. (a) 生长过程示意图^[32]; (b), (c) MoS₂/graphene/Au的拉曼光谱^[32]; (d) MoS₂/graphene/Au的拉曼光谱^[32]; (e) MoS₂/graphene转移到SiO₂/Si上的SEM图^[32]; (f) MoS₂/Au, MoS₂/SiO₂, MoS₂/graphene/SiO₂和MoS₂/graphene/Au的光致发光谱^[32]; MoS₂/graphene/Au的扫描隧道显微镜(STM)图(g)和扫描隧道(STS)谱(h)(扫描条件: $V_s = -1.2$ V, $I_t = 0.2$ nA, $T = 78$ K, 10 mV, 932 Hz)^[34]

Figure 2 Two-step CVD synthesis of MoS₂/graphene heterostructure on Au foils. (a) Schematic illustration of the CVD growth process^[32]; (b), (c) SEM images of graphene and MoS₂/graphene vertical heterostructure on Au foils^[32]; (d) Raman spectrum of MoS₂/graphene/Au^[32]; (e) SEM image of MoS₂/graphene vertical heterostructure transferred onto SiO₂/Si substrate^[32]; (f) PL spectra of MoS₂/Au, MoS₂/SiO₂, MoS₂/graphene/SiO₂, and MoS₂/graphene/Au^[32]; STM image and (g) STS spectra of (h) monolayer MoS₂ on graphene ($V_s = -1.2$ V, $I_t = 0.2$ nA, $T = 78$ K, 10 mV, 932 Hz)^[34]

洗涤除去残留的KI和I₂; 利用SiO₂/Si将洗涤干净的样品捞出, 并在红外灯下烘烤; 最后利用丙酮蒸气除去PMMA支撑膜. 利用这种方法成功地将Au箔上生长的MoS₂/graphene转移到SiO₂/Si基底上, 如图2(e)所示.

利用PL光谱表征了所制备MoS₂/graphene的晶体质量(图2(f)). 有趣的是, 当MoS₂生长在Au箔上时, 其PL信号被完全淬灭. 当MoS₂生长在graphene/Au箔上时, 其PL信号则被明显地观察到. 这说明, 石墨烯的插层显著削弱了MoS₂与Au箔之间的界面相互作用, 进而实现了本征MoS₂ PL信号的直接观测. 此外, MoS₂/graphene/Au的PL特征峰半高峰宽仅为40 meV, 远低于MoS₂/SiO₂(63 meV), 表明利用两步CVD方法制备的MoS₂/graphene层间异质结构, 界面干净/本征,

没有任何有机物/无机物的污染和光散色现象发生. 与此同时, 利用低温STM/STS研究了MoS₂/graphene的原子尺度形貌和局域电子结构. 图2(g)显示了graphene/Au上MoS₂畴区边界处的形貌. 理论计算表明, MX₂的畴区边界处, 费米面附近电子态密度增加, 在STM图像中表现为高亮衬度^[51]. STS表征显示, MoS₂的畴区内部, 带隙宽度为2.2 eV, 导带和价带分别位于+1.2和-1.0 eV. 这种导带和价带近乎对称的现象说明, 石墨烯的插层明显减弱了Au箔对单层MoS₂的电子掺杂, 进而获得了本征MoS₂的能带结构. 有趣的是, MoS₂的畴区边界处, 带隙宽度明显减小, 最终达到0.3 eV, 这种现象表明, MoS₂的畴区边界具有金属特性. MoS₂畴区边界处带隙宽度的减小, 有望实现更加高效的电催化析氢反应.

2.2 Au箔上MoS₂/graphene层间异质结构在电催化析氢反应中的应用

依据前期理论计算结果, 氢离子在MoS₂/graphene活性位点的吸附势垒明显低于单一MoS₂^[42], 因此, MoS₂/graphene有望实现更加高效的电催化产氢. 此外, MoS₂电催化析氢反应活性位点位于金属终止的边缘处, 表面没有电催化活性^[52]. 根据前期MoS₂/graphene的扫描透射电子显微镜表征结果, MoS₂的畴区边界是Mo终止的边缘类型^[32]. 基于这一考量, 通过调控graphene/Au与MoO₃之间的距离获得了覆盖度从10%到80%的样品. 增大单位面积MoS₂的覆盖度可以进一步增加活性位点的密度, 进而提高其电催化析氢性能.

图3(a)显示了MoS₂/graphene/Au和MoS₂/Au电催化析氢反应的示意图, 催化活性位点均位于MoS₂的边缘处. 图3(b), (c)分别显示了具有相同覆盖度(~65%)的MoS₂/graphene/Au和MoS₂/Au的形貌. 将这两种样品直接进行电催化析氢反应, 并对比其催化性能. 极化曲线显示, MoS₂/graphene/Au和MoS₂/Au

的开启电压分别为90和110 mV(图3(d)). 这说明MoS₂/graphene/Au相比MoS₂/Au, 在更低的过电位下实现了电催化析氢. 塔菲尔斜率是反映催化剂催化效果的重要参数, 受电催化析氢反应中决速步的影响^[43]. 在酸性电解液中, 电催化析氢反应要经历3个过程: 放电过程(1)、电化学脱附过程(2)、再复合过程(3):

当塔菲尔斜率为120 mV dec⁻¹时, 决速步为放电过程(1); 塔菲尔斜率为30 mV dec⁻¹时, 决速步为再复合过程(3); 塔菲尔斜率为40 mV dec⁻¹时, 决速步为电化学脱附过程(2). 图3(e)中塔菲尔曲线显示, MoS₂/graphene/Au的塔菲尔斜率仅为~52 mV dec⁻¹, 远小于MoS₂/Au(~70 mV dec⁻¹). 表明MoS₂/graphene/Au相比MoS₂/Au, 具有更快的电催化析氢反应速度. 交换电流密度是反映电催化析氢效率的另一个重要参数. 为进一步对比MoS₂/graphene/Au和MoS₂/Au的

图 3 Au箔上MoS₂/graphene层间异质结构在电催化析氢反应中的应用. (a) MoS₂/graphene/Au和MoS₂/Au的电催化析氢反应示意图; (b), (c) MoS₂/graphene/Au和MoS₂/Au的扫描电子显微镜图; MoS₂/graphene/Au, MoS₂/Au和graphene/Au的极化曲线(d)和塔菲尔曲线(e); (f) 交换电流密度与MoS₂边缘长度的关系图^[34]

Figure 3 The application of MoS₂/graphene/Au in hydrogen evolution reaction. (a) Schematic illustrations of hydrogen evolution reaction of MoS₂/graphene/Au and MoS₂/Au; (b), (c) SEM images of MoS₂/graphene/Au and MoS₂/Au; polarization curves (d) and corresponding Tafel plots (e) of MoS₂/Gr/Au, MoS₂/Au and Gr/Au, respectively; (f) statistical distributions of the exchange current density as a function of the edge length of MoS₂ on Gr/Au^[34]

析氢效果,根据塔菲尔曲线,计算了具有相同覆盖度($\sim 65\%$)的 $\text{MoS}_2/\text{graphene}/\text{Au}$ 和 MoS_2/Au 的交换电流密度.结果显示, $\text{MoS}_2/\text{graphene}/\text{Au}$ 的交换电流密度为 $24.8 \mu\text{A cm}^{-2}$,远高于 MoS_2/Au ($15.7 \mu\text{A cm}^{-2}$),进一步表明 $\text{MoS}_2/\text{graphene}/\text{Au}$ 具有更高的电催化析氢效果.此外,通过统计 $\text{MoS}_2/\text{graphene}/\text{Au}$ 的交换电流密度与单位面积 MoS_2 边缘长度的关系,结果显示两者之间具有线性依赖性(图3(f)),这说明 $\text{MoS}_2/\text{graphene}/\text{Au}$ 的电催化析氢反应活性位点位于 MoS_2 边缘处.

总之,本课题组利用两步CVD方法实现了Au箔上 $\text{MoS}_2/\text{graphene}$ 层间异质结构的可控制备,并获得了本征异质界面.利用低温STM/STS获得了 MoS_2 原子尺度形貌和局域电子结构,为理解CVD制备的 $\text{MoS}_2/\text{graphene}$ 层间异质结构的晶体质量、能带结构和器件性能提供了直接的实验依据.将Au箔上制备的 $\text{MoS}_2/\text{graphene}$ 层间异质结构直接应用于电催化析氢反应,获得了高效的电催化析氢效果.需要指出的是,进一步发展廉价金属衬底上高质量 $\text{MX}_2/\text{graphene}$ 层间异质结构的CVD可控制备是实现其规模化应用的前提.金属合金有望实现抗硫化作用,进而为 MX_2 的CVD生长提供更加广阔的选择自由度.

3 MX_2/MX_2 层间异质结构的新奇物理性质和制备方法

理论计算表明, MX_2/MX_2 层间异质结构是一种II型半导体,导带和价带分别位于两种 MX_2 材料上,电子-空穴对能够实现自发分离^[15].这种异质结构在强界面耦合(strong interlayer coupling)^[53]、超快电荷传输(ultrafast charge transfer)^[13,54]、界面等离子共振(plasma oscillation)^[13]、层间激子自旋谷极化(interlayer exciton spin-valley polarization)^[14]和光伏器件(photovoltaic device)^[55-58]等领域具有广泛的研究价值.制备高质量本征 MX_2/MX_2 层间异质结构是进行这些新奇物理性质研究的首要条件.

美国加州大学伯克利分校Wang课题组^[59]以转移CVD生长的单层 MoS_2 和单层 WS_2 构筑了 MoS_2/WS_2 层间异质结构,如图4(a)所示.他们利用瞬态吸收光谱观察到 MoS_2/WS_2 异质界面处的超快电荷传输现象,光激化空穴由 MoS_2 层传输至 WS_2 层仅需50 fs.美国华盛顿大学Xu课题组^[60]利用机械剥离单层 MoSe_2 和单层 WSe_2 构筑了 $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ 层间异质结构(图4(b)).通过时间分辨PL光谱观察到了层间激子跃迁能

($\sim 1.35 \text{ eV}$),这种层间激子的PL寿命为1.8 ns,比层内激子PL寿命高1个数量级.具有长寿命层间激子的 $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ 层间异质结构在二维激光、光伏器件和发光二极管等领域具有潜在应用价值.此外,Xu课题组^[14]利用圆偏振光泵浦的方法,在 $\text{WSe}_2/\text{MoSe}_2$ 层间异质结构中实现了层间激子自旋谷极化,并测得谷寿命为40 ns.与此同时,美国宾夕法尼亚州立大学Robinson课题组^[61]以SiC外延三层石墨烯为生长衬底,利用两步金属有机化学气相沉积的方法实现了 $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ 层间异质结构的可控制备.随后,他们利用导电AFM研究了该异质结构的电学特性.令人惊奇的是, $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ 层间异质结构显示出了新奇的负微分电阻(negative differential resistance, NDR)效应,表明该异质结构具有超高的晶体质量和本征的异质界面.

实现 MX_2/MX_2 层间异质结构新奇物理特性的直接观测,获得高质量和本征 MX_2/MX_2 层间异质结构是先决条件.目前主流的制备方法有以下3类:(1)机械剥离不同带隙宽度的单层 MX_2 材料,然后通过层层堆垛的方法获得(图4(d))^[53];(2)层层转移和堆垛CVD制备的单层 MX_2 材料,如图4(e)所示^[62];(3)通过一步CVD的方法直接生长获得(图4(f))^[30].不可否认,机械剥离和转移法操作简单、制备的样品质量高、新鲜解理出的表面较为洁净,适用于各种基础结构表征、光谱研究、电子和光电原型器件的构建.然而,这种方法具有很多局限性,如制备效率低不具有可扩展性、晶体层厚、均匀性不佳、畴区尺寸受限、基底表面和异质界面处的高分子残留污染等.一步CVD的方法,由于异质结构制备过程中,所有的前驱物在生长气氛中共存,所获得 MX_2/MX_2 极易形成合金相或界面处发生元素互混,无法获得本征的异质结构.因此,寻找一种可控地制备本征 MX_2/MX_2 层间异质结构的生长工艺是材料制备领域亟需解决的科学问题.

4 两步法CVD选择性制备 MoS_2/WS_2 和 WS_2/MoS_2 层间异质结构与光催化析氢反应特性

MoS_2/WS_2 和 WS_2/MoS_2 层间异质结构是II型半导体,在光电器件和光催化析氢等领域具有潜在的应用价值.大畴区、大面积可控制备本征 MoS_2/WS_2 和 WS_2/MoS_2 层间异质结构是先决条件.本小节将详

图4 MX_2/MX_2 层间异质结构的新奇物理性质和制备方法。(a) MoS_2/WS_2 层间异质结构示意图和瞬态吸收光谱^[59]；(b) $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ 层间异质结构的光学图和时分辨光致发光光谱^[60]；(c) SiC 外延石墨烯上制备的 $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ 层间异质结构示意图和 I - V 图^[61]；(d), (e) $\text{WSe}_2/\text{MoS}_2$ ^[53]和 WS_2/MoS_2 ^[62]层间异质结构的光学图；(f) WS_2/MoS_2 层间异质结构的示意图和光学图^[30]

Figure 4 Physical properties and syntheses methods of MX_2/MX_2 vertical heterostructures. (a) Illustration and transient absorption spectra of MoS_2/WS_2 vertical heterostructure^[59]; (b) optical image and time-resolved PL spectrum of $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ vertical heterostructure^[60]; (c) illustration and experimental I - V traces of $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ vertical heterostructure^[61]; (d), (e) optical images of $\text{WSe}_2/\text{MoS}_2$ ^[53] and MoS_2/WS_2 ^[62] vertical heterostructures; (f) illustration and optical image of WS_2/MoS_2 vertical heterostructure^[30]

细论述利用两步CVD方法选择性地制备 MoS_2/WS_2 和 WS_2/MoS_2 层间异质结构，并展示了这两类异质结构在光催化析氢反应中的应用。

4.1 两步CVD法制备 MoS_2/WS_2 和 WS_2/MoS_2 层间异质结构

一步CVD方法制备 MX_2/MX_2 层间异质结构，由于前驱体在生长气氛中共存，所获得异质结构多为合金相或异质界面处发生元素互混，无法制备本征 MX_2/MX_2 层间异质结构。沙特阿拉伯王国阿卜杜拉国王科技大学Li课题组^[55]提出将不同 MX_2 材料的制备过程分离在不同的生长体系中完成，进而在蓝宝石衬底上获得了本征 WSe_2 - MoS_2 面内异质结构。随后，美国莱斯大学Ajayan课题组^[63]利用同样的制备方

法在 SiO_2/Si 基底上制备了 $\text{WSe}_2/\text{MoSe}_2$ 层间异质结构。

本课题组^[35]利用两步CVD方法实现了Au箔上 MoS_2/WS_2 和 WS_2/MoS_2 层间异质结构的选择性制备。 Au 箔上 MoS_2/WS_2 层间异质结构的制备过程：前驱体 WO_3 和生长衬底 Au 箔分别放置于内径为1英寸的三区管式炉中， WO_3 和 Au 箔的温度均设定为 880°C ，升华S粉放置于管式炉的外部，利用加热带加热至 102°C ，当 WO_3 被加热到 880°C 时，会被气化的S部分还原形成易挥发的低值氧化物 WO_{3-x} ，随后 WO_{3-x} 和进一步被硫化形成的 WS_2 被载气(Ar)运输到 Au 箔上。通过调控生长时间以及 Au 箔和 WO_3 之间的距离，实现了满单层 WS_2 薄膜的可控制备。随后将满单层 WS_2/Au 箔转移至另一个管式炉中进行单层 MoS_2 的生长。其生长过程与 WS_2 相似，仅需将 WO_3 前驱体替换

成 MoO_3 , 源和 WS_2/Au 的温度分别设定为530和680 $^\circ\text{C}$, 最终获得了 MoS_2/WS_2 层间异质结构, 如图5(a)所示. 同样地, 改变 MoS_2 和 WS_2 的生长顺序, 实现了 WS_2/MoS_2 层间异质结构的可控制备.

利用SEM对所获得 MoS_2/WS_2 和 WS_2/MoS_2 层间异质结构的形貌进行表征, 结果表明, 上层的 MoS_2 和 WS_2 均为三角形, 畴区尺寸为200 nm(图5(b), (c)). 透射电子显微镜表征显示, MoS_2/WS_2 和 WS_2/MoS_2 层间异质结构的衍射斑点均为一套, 表明这两类层间异质结构均是通过外延生长模式获得的^[55]. 需要指出的是, 扫描透射电子显微镜显示, WS_2 生长在 MoS_2 上时, 两种 MX_2 材料以A-B形式堆垛(W原子堆垛在 MoS_2 层的S原子上, WS_2 层的S原子堆垛在Mo原子上); MoS_2 生长在 WS_2 上时, 两种 MX_2 材料则是A-A堆垛形式(Mo原子堆垛在W原子上, MoS_2 层的S原子堆垛在 WS_2 的S原子上), 如图5(d), (e)所示. 此外, 由于 MoS_2 和 WS_2 分别在两个体系中制备, 所获得 MoS_2/WS_2 和 WS_2/MoS_2 均是本征的异质结构, 没有合金相和元素互混现象发生. 这为进一步研究本征 MoS_2/WS_2 和 WS_2/MoS_2 层间异质结构的新奇物理化学性质

提供了材料基础. 与此同时, 中国科学院物理研究所张广宇课题组^[64]利用两步CVD方法在 SiO_2/Si 衬底上实现了 MoS_2/WS_2 层间异质结构的可控制备(图5(f), (g)). 他们利用拉曼光谱研究发现, 这种层间异质机构具有强界面耦合和超快电荷传输特性.

综上所述, 利用两步CVD方法可以在任意基底上实现本征 MX_2/MX_2 层间异质结构的可控制备, 为更深入地研究这种异质结构的新奇物理性质提供了前提.

4.2 MoS_2/WS_2 和 WS_2/MoS_2 层间异质结构的层间激子跃迁和局域电学性质

理论计算表明, MX_2/MX_2 层间异质结构是一种II型半导体, 导带和价带分别位于不同的 MX_2 材料上^[15]. 观测 MX_2/MX_2 异质结构的层间激子跃迁能是对II型半导体理论预测最直接的实验验证. 本课题组^[35]利用PL光谱对转移到 SiO_2/Si 衬底上的 MoS_2/WS_2 和 WS_2/MoS_2 层间异质结构进行了系统的表征, 如图6(a)所示. 发现 MoS_2 和 WS_2 的PL特征峰分别位于1.86和1.98 eV, 这两个特征峰的位置与前期报道

图5 两步CVD法制备 MoS_2/WS_2 和 WS_2/MoS_2 层间异质结构. (a) 两步CVD生长过程示意图^[35]; (b), (c) Au箔上 WS_2/MoS_2 和 MoS_2/WS_2 层间异质结构的SEM图^[35]; (d), (e) WS_2/MoS_2 和 MoS_2/WS_2 层间异质结构的STEM图^[35]; (f) 具有A-A和A-B堆垛的 MoS_2/WS_2 层间异质结构的示意图^[64]; (g) MoS_2/WS_2 层间异质结构的AFM图^[64]

Figure 5 Two-step CVD syntheses of MoS_2/WS_2 and WS_2/MoS_2 vertical heterostructures. (a) Schematic illustrations of the two-step CVD growth processes^[35]; (b), (c) SEM images of WS_2/MoS_2 and MoS_2/WS_2 vertical heterostructures on Au foils^[35]; (d), (e) STEM images of WS_2/MoS_2 and MoS_2/WS_2 vertical heterostructures^[35]; (f) schematic illustration of vertically assembled A-A and A-B stacked MoS_2/WS_2 heterostructures on SiO_2/Si ^[64]; (g) AFM image of MoS_2/WS_2 vertical heterostructure^[64]

图6 MoS₂/WS₂和WS₂/MoS₂异质结构的层间激子跃迁能和局域电学性质。(a) MoS₂/WS₂和WS₂/MoS₂层间异质结构的光致发光谱;(b) MoS₂/WS₂层间异质结构的能带结构示意图;(c),(d) MoS₂/WS₂和WS₂/MoS₂层间异质结构的扫描开尔文力显微镜图;(e),(f) Au箔上MoS₂/WS₂层间异质结构的STM/STS(扫描条件: $V_s=1.20$ V, $I_t=0.20$ nA, $T=78$ K, 10 mV, 932 Hz)^[35]

Figure 6 The interlayer excitonic transition energies and the local electrical properties of MoS₂/WS₂ and WS₂/MoS₂ vertical heterostructures. (a) PL spectra of MoS₂/WS₂ and WS₂/MoS₂ vertical heterostructures on SiO₂/Si substrates; (b) schematic view of the band alignment of MoS₂/WS₂ vertical heterostructure; (c), (d) SKPFM images of MoS₂/WS₂ and WS₂/MoS₂ vertical heterostructures on SiO₂/Si substrates; (e), (f) STM/STS characterizations of MoS₂/WS₂ vertical heterostructure on Au foils ($V_s=1.20$ V, $I_t=0.20$ nA, $T=78$ K, 10 mV, 932 Hz)^[35]

的绝缘基底上获得的单层MoS₂^[21]和WS₂^[23]一致, 这表明, 利用两步CVD法制备的MoS₂/WS₂和WS₂/MoS₂层间异质结构没有合金相和元素互混。特别地, MoS₂/WS₂和WS₂/MoS₂层间异质结构的PL光谱中, 光子能量为1.54 eV的位置均存在一个明显的特征峰。该特征峰只存在于异质结构区域, 在单一MoS₂和WS₂上则明显消失, 这表明该特征峰是MoS₂/WS₂和WS₂/MoS₂层间异质结构特有的。需要指出的是, 该特征峰的光子能量与理论计算MoS₂/WS₂异质结构的层间激子跃迁能完全一致(图6(b))^[15]。从而说明, 在实验上直接观察到了MoS₂/WS₂和WS₂/MoS₂异质结构的层间激子跃迁能。以上实验结果表明, 利用两步CVD方法获得了本征MoS₂/WS₂和WS₂/MoS₂层间异质结构; MoS₂与WS₂之间具有非常强的界面相互作用; 异质界面处没有任何元素互混。

此外, MoS₂/WS₂和WS₂/MoS₂层间异质结构的局域电学性质是未来电子和光电子学应用的关键参数。

扫描开尔文力显微镜(scanning Kelvin probe force microscopy, SKPFM)和STM/STS是进行MX₂/MX₂异质结构局域电学性质表征的有力手段。利用SKPFM对转移到SiO₂/Si衬底上的MoS₂/WS₂和WS₂/MoS₂层间异质结构进行了系统研究。图6(c), (d)显示了WS₂/MoS₂和MoS₂/WS₂两种层间异质结构的表面电势分布。明显的亮暗衬度证明所获得MoS₂/WS₂和WS₂/MoS₂是本征的异质结构而非合金相。与此同时, 计算了MoS₂和WS₂的费米能级差, 分别为105 meV(WS₂/MoS₂)和102 meV(MoS₂/WS₂), 这与前期报道的SiO₂/Si衬底上两步CVD制备的WS₂-MoS₂面内异质结构一致(107 meV)^[65]。需要指出的是, 异质界面处费米能级差会形成一个自WS₂层到MoS₂层的内建电场, 进而导致了电子的定向移动, 这种电荷的再分布极大地增强了光伏响应和发光效应, 有望在未来光电器件和二维激光等领域得到应用。另外, 利用低温STM/STS在原子尺度对Au箔上MoS₂/WS₂层间异质

结构的微观形貌和局域电子结构进行了表征,如图6(e), (f)所示. Au箔上单层WS₂的带隙宽度为2.2 eV,而MoS₂/WS₂的带隙宽度则减小到1.6 eV. 异质结构区域带隙宽度的明显减小再次证明MoS₂/WS₂形成了II型能带分布. 这种II型异质结的建立促进了电子-空穴对的自发分离,有望在光催化析氢反应中得到应用.

4.3 Au箔上MoS₂/WS₂和WS₂/MoS₂层间异质结构在光催化析氢反应中的应用

依据理论计算, MoS₂/WS₂层间异质结构中,光激化电子和空穴分别位于MoS₂和WS₂上,这将极大增强光催化析氢反应活性^[66]. 为此,将MoS₂/WS₂/Au和WS₂/MoS₂/Au直接应用于光催化析氢反应,作为对比,也研究了Au箔, MoS₂/Au和WS₂/Au的光催化特性,如图7(a)所示.

暗态下,这5种样品的析氢效率(电流密度为3

mA cm⁻²时,对应的过电势)排序如下: MoS₂/WS₂/Au (-0.192 V) > WS₂/MoS₂/Au (-0.252 V) > WS₂/Au (-0.382 V) > MoS₂/Au (-0.408 V) > Au箔 (-0.457 V). MoS₂/WS₂/Au和WS₂/MoS₂/Au增强的析氢反应活性起源于这两类层间异质结构的II型能带分布. 特别地,对于WS₂/MoS₂层间异质结构,由于单层WS₂的导带高于单层MoS₂,因此来自电极的电子经由MoS₂注入WS₂时需要克服一定的势垒,这将极大地减弱WS₂/MoS₂的析氢效率;对于MoS₂/WS₂层间异质结构,II型能带分布促进了电子由WS₂向MoS₂的传输,进而增强了MoS₂/WS₂析氢反应活性. 令人惊奇的是,在模拟太阳光的辐照下,MoS₂/WS₂/Au的光催化析氢反应效率极大增强,而WS₂/MoS₂/Au的析氢效率则明显减弱(图7(c)). 图7(d)阐述了MoS₂/WS₂/Au电子传输机制,来自WS₂的光激化电子注入到了MoS₂层,并还原了电解液中的氢离子,产生氢气,残留在WS₂中的

图7 MoS₂/WS₂和WS₂/MoS₂层间异质结构在光催化析氢反应中的应用. (a) Au箔, MoS₂/Au, WS₂/Au, WS₂/MoS₂/Au和MoS₂/WS₂/Au的线性扫描伏安曲线; (b) MoS₂/Au, WS₂/Au, WS₂/MoS₂/Au和MoS₂/WS₂/Au的光催化析氢曲线; (c) MoS₂/Au, WS₂/Au, WS₂/MoS₂/Au和MoS₂/WS₂/Au的产氢速率和过电势; (d), (e) MoS₂/WS₂/Au和WS₂/MoS₂/Au的电子传输机制示意图; (f) WS₂/MoS₂/Au和MoS₂/WS₂/Au的产氢速率与辐照时间关系图^[35]

Figure 7 The applications of MoS₂/WS₂ and WS₂/MoS₂ vertical heterostructures in photocatalytic hydrogen evolution reaction. (a) Linear sweep voltammetry curves of Au foil, MoS₂/Au, WS₂/Au, WS₂/MoS₂/Au and MoS₂/WS₂/Au, respectively; (b) photocatalytic H₂ evolution curves of MoS₂/Au, WS₂/Au, WS₂/MoS₂/Au and MoS₂/WS₂/Au, respectively; (c) the H₂ evolution rates and the potentials of MoS₂/Au, WS₂/Au, WS₂/MoS₂/Au and MoS₂/WS₂/Au respectively; (d), (e) schematic illustrations of the electron transfer mechanisms in WS₂/MoS₂ and MoS₂/WS₂ vertical heterostructures; (f) irradiation time dependence of the H₂ evolution rate for WS₂/MoS₂ and MoS₂/WS₂ vertical heterostructures^[35]

光激化空穴则被来自电极中的电子中和, 这种光激化电子和空穴对的有效分离促进了光催化析氢反应的进行. 此外, 对 $\text{WS}_2/\text{MoS}_2/\text{Au}$ 光激化电子传输机制进行了分析(图7(e)). WS_2 层中的光激化电子传输到了 MoS_2 层, 从而减小了 $\text{WS}_2/\text{MoS}_2/\text{Au}$ 表面层的电子密度. 富集在 MoS_2 层的光激化电子也将阻碍来自电极的电子经由 MoS_2 传输到 $\text{WS}_2/\text{MoS}_2/\text{Au}$ 表面层. 这两个因素协同作用导致光照下 $\text{WS}_2/\text{MoS}_2/\text{Au}$ 的光催化析氢反应效率极大降低. 与此同时, 计算了 MoS_2/Au , WS_2/Au , $\text{WS}_2/\text{MoS}_2/\text{Au}$ 和 $\text{MoS}_2/\text{WS}_2/\text{Au}$ 的光催化析氢速率, 分别为1.003, 1.230, 1.201和1.819 $\mu\text{mol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (图7(b)). $\text{MoS}_2/\text{WS}_2/\text{Au}$ 和 $\text{WS}_2/\text{MoS}_2/\text{Au}$ 的光催化析氢反应速率与光辐照时间关系表明, 这两种异质结构均具有非常高效的催化稳定性, 如图7(f)所示. 以上光催化析氢反应结果表明, MoS_2/WS_2 层间异质结构, 因其独特的II型能带分布, 促进了电子的定向流动, 是一种潜在的光催化析氢反应催化剂.

总之, 利用两步CVD方法在Au箔上选择性的制备了 MoS_2/WS_2 和 WS_2/MoS_2 层间异质结构. 因两步CVD方法的选择, 有效避免了Mo和W两种元素的互混, 从而获得了本征 MoS_2/WS_2 和 WS_2/MoS_2 层间异质结构. 利用PL光谱直接观测到了这两种异质结构的层间激子跃迁能, 表明II型能带结构的直接构筑. 此外, MoS_2/WS_2 和 WS_2/MoS_2 层间异质结构也展现出了截然相反的光催化析氢反应特性.

5 结论与展望

$\text{MX}_2/\text{graphene}$ 层间异质结构利用了单层 MX_2 直接带隙的能带结构和 graphene 超高的电子传输特性, 在电子、光电子、电催化析氢反应和太阳能电池等领域具有非常广泛的应用前景. 大畴区、大面积、可控制备高质量 $\text{MX}_2/\text{graphene}$ 层间异质结构是实现这些应用的先决条件. 不同国家和地区的研究组纷纷加入到了 $\text{MX}_2/\text{graphene}$ 层间异质结构的制备领域中来, 机械剥离/堆垛、 $(\text{NH}_4)_2\text{MX}_4$ 盐溶液的热分解、分子束

外延生长、金属有机化学气相沉积、CVD等方法纷纷呈现. 本课题组利用两步CVD方法实现了Au箔上 $\text{MoS}_2/\text{graphene}$ 层间异质结构的可控制备, 利用低温STM/STS获得了 $\text{MoS}_2/\text{graphene}$ 层间异质结构的原子尺度形貌和局域电子结构, 为理解CVD异质结构的晶体质量、能带结构和器件性能提供了最直接的实验依据, 实现了 $\text{MoS}_2/\text{graphene}$ 层间异质结构在电催化析氢反应中的高效应用.

MX_2/MX_2 层间异质结构是一种II型半导体, 导带和价带分别位于两种 MX_2 材料上, 有利于光激化电子-空穴对的有效分离, 在光伏器件、二维激光器和光催化析氢反应等领域具有广阔的应用前景. 美国、英国、德国、韩国、西班牙、日本等国家和中国科学院物理研究所、国家纳米科学研究中心、北京大学、清华大学、南京大学、湖南大学的相关课题组相继开展了研究, 使 MX_2/MX_2 层间异质结构的制备、新奇物理性质研究和应用探索进入了一个稳定的较快发展时期, 并正在形成一个新的研究热点和领域. 本课题组利用两步CVD的方法在Au箔上选择性地制备了 MoS_2/WS_2 和 WS_2/MoS_2 层间异质结构; 直接观察到了这两种异质结构的层间激子跃迁能, 为理论预测的II型半导体提供了实验依据; 将Au箔上制备的 MoS_2/WS_2 和 WS_2/MoS_2 层间异质结构直接应用到光催化析氢反应上, 并获得了截然相反的析氢效果.

尽管 $\text{MX}_2/\text{graphene}$ 和 MX_2/MX_2 层间异质结构的研究不断推陈出新, 然而所得异质结构畴区尺寸小、层厚/扭转角不可控、界面易污染、不同元素易互混、制备成本较高等现象仍然得不到根本解决. 因此, 实现 $\text{MX}_2/\text{graphene}$ 和 MX_2/MX_2 层间异质结构的批量制备和实际应用需要集中各个领域的研究者进行联合攻关. 但是必须要说明的是, 虽然要实现 $\text{MX}_2/\text{graphene}$ 和 MX_2/MX_2 层间异质结构的大规模应用还有很长一段距离, 但是这两类异质结构表现出来的优异电学、光学、催化性质注定其在未来的器件和能源领域中会发挥巨大作用.

参考文献

- 1 Wang Q, Kalantar-Zadeh K, Kis A, et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nat Nanotechnol*, 2012, 7: 699–712
- 2 Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, et al. Single-layer MoS_2 transistors. *Nat Nanotechnol*, 2011, 6: 147–150
- 3 Zeng H, Dai J, Yao W. Valley polarization in MoS_2 monolayers by optical pumping. *Nat Nanotechnol*, 2012, 7: 490–493
- 4 Yan R S, Simpson J R, Bertolazzi S, et al. Thermal conductivity of monolayer molybdenum disulfide obtained from temperature-

- dependent Raman spectroscopy. *ACS Nano*, 2014, 8: 986–993
- 5 Bertolazzi S, Brivio J, Kis A. Stretching and breaking of ultrathin MoS₂. *ACS Nano*, 2011, 5: 9703–9709
 - 6 Kang K, Xie S, Huang L, et al. High-mobility three-atom-thick semiconducting films with wafer-scale homogeneity. *Nature*, 2015, 520: 656–660
 - 7 Lu J M, Zheliuk O, Leermakers I, et al. Evidence for two-dimensional Ising superconductivity in gated MoS₂. *Science*, 2015, 350: 1353–1357
 - 8 Yin X, Te Z, Chenet D A, et al. Edge nonlinear optics on a MoS₂ atomic monolayer. *Science*, 2014, 344: 488–490
 - 9 Mak K F, He K, Shan J, et al. Control of valley polarization in monolayer MoS₂ by optical helicity. *Nat Nanotechnol*, 2012, 7: 494–498
 - 10 Du X, Skachko I, Barker A, et al. Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nat Nanotechnol*, 2008, 3: 491–495
 - 11 Georgiou T, Jalil R, Belle B D, et al. Vertical field-effect transistor based on graphene-WS₂ heterostructures for flexible and transparent electronics. *Nat Nanotechnol*, 2013, 8: 100–103
 - 12 Yang J, Voiry D, Ahn S J, et al. Two-dimensional hybrid nanosheets of tungsten disulfide and reduced graphene oxide as catalysts for enhanced hydrogen evolution. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 13751–13754
 - 13 Wang H, Bang J, Sun Y Y, et al. The role of collective motion in the ultrafast charge transfer in van der Waals heterostructures. *Nat Commun*, 2016, 7: 11504
 - 14 Rivera P, Seyler K L, Yu H Y, et al. Valley-polarized exciton dynamics in a 2D semiconductor heterostructure. *Science*, 2016, 351: 688–691
 - 15 Kośmider K, Fernández-Rossier J. Electronic properties of the MoS₂-WS₂ heterojunction. *Phys Rev B*, 2013, 87: 075451
 - 16 Reina A, Jia X, Ho J, et al. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Lett*, 2008, 9: 30–35
 - 17 Li X S, Cai W W, An J, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 2009, 324: 1312–1314
 - 18 Shi Y, Hamsen C, Jia X, et al. Synthesis of few-layer hexagonal boron nitride thin film by chemical vapor deposition. *Nano Lett*, 2010, 10: 4134–4139
 - 19 Kim K K, Hsu A, Jia X, et al. Synthesis of monolayer hexagonal boron nitride on Cu foil using chemical vapor deposition. *Nano Lett*, 2011, 12: 161–166
 - 20 Lee Y H, Zhang X Q, Zhang W, et al. Synthesis of large-area MoS₂ atomic layers with chemical vapor deposition. *Adv Mater*, 2012, 24: 2320–2325
 - 21 Najmaei S, Liu Z, Zhou W, et al. Vapour phase growth and grain boundary structure of molybdenum disulphide atomic layers. *Nat Mater*, 2013, 12: 754–759
 - 22 van der Zande A M, Huang P Y, Chenet D A, et al. Grains and grain boundaries in highly crystalline monolayer molybdenum disulphide. *Nat Mater*, 2013, 12: 554–561
 - 23 Zhang Y, Zhang Y F, Ji Q Q, et al. Controlled growth of high-quality monolayer WS₂ layers on sapphire and imaging its grain boundary. *ACS Nano*, 2013, 7: 8963–8971
 - 24 Zhang Y, Ji Q Q, Han G F, et al. Dendritic, transferable, strictly monolayer MoS₂ flakes synthesized on SrTiO₃ single crystals for efficient electrocatalytic applications. *ACS Nano*, 2014, 8: 8617–8624
 - 25 Shi J P, Ma D L, Han G F, et al. Controllable growth and transfer of monolayer MoS₂ on Au foils and its potential application in hydrogen evolution reaction. *ACS Nano*, 2014, 8: 10196–10204
 - 26 Shi J P, Yang Y, Zhang Y, et al. Monolayer MoS₂ growth on Au foils and on-site domain boundary imaging. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 842–849
 - 27 Shi J P, Zhang X N, Ma D L, et al. Substrate facet effect on the growth of monolayer MoS₂ on Au foils. *ACS Nano*, 2015, 9: 4017–4025
 - 28 Shi Y M, Zhou W, Lu Y A, et al. van der Waals epitaxy of MoS₂ layers using graphene as growth templates. *Nano Lett*, 2012, 12: 2784–2791
 - 29 McCreary K M, Hanbicki A T, Robinson J T, et al. Large-area synthesis of continuous and uniform MoS₂ monolayer films on graphene. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 6449–6454
 - 30 Gong Y J, Lin J H, Wang X L, et al. Vertical and in-plane heterostructures from WS₂/MoS₂ monolayers. *Nat Mater*, 2014, 13: 1135–1142
 - 31 Zhang Q, Xiao X, Zhao R Q, et al. Two-dimensional layered heterostructures synthesized from core-shell nanowires. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 8957–8960
 - 32 Shi J P, Liu M X, Wen J X, et al. All chemical vapor deposition synthesis and intrinsic bandgap observation of MoS₂/graphene heterostructures. *Adv Mater*, 2015, 27: 7086–7092
 - 33 Shi J P, Ji Q Q, Liu Z F, et al. Recent advances in controlling syntheses and energy related applications of MX₂ and MX₂/graphene heterostructures. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1600459
 - 34 Shi J P, Zhou X B, Han G F, et al. Narrow-gap quantum wires arising from the edges of monolayer MoS₂ synthesized on graphene. *Adv Mater Interfaces*, 2016, 3: 1600332
 - 35 Shi J P, Tong R, Zhou X B, et al. Temperature-mediated selective growth of MoS₂/WS₂ and WS₂/MoS₂ vertical stacks on Au foils for direct photocatalytic applications. *Adv Mater*, 2016, 28: 10664–10672

- 36 Ye J T, Zhang Y J, Akashi R, et al. Superconducting dome in a gate-tuned band insulator. *Science*, 2012, 338: 1193–1196
- 37 Geim A, Grigorieva I. van der Waals heterostructures. *Nature*, 2013, 499: 419–425
- 38 Neto A H C. Charge density wave, superconductivity, and anomalous metallic behavior in 2D transition metal dichalcogenides. *Phys Rev Lett*, 2001, 86: 4382
- 39 Zhang Y J, Oka T, Suzuki R, et al. Electrically switchable chiral light-emitting transistor. *Science*, 2014, 344: 725–728
- 40 Withers F, Del Pozo-Zamudio O, Mishchenko A, et al. Light-emitting diodes by band-structure engineering in van der Waals heterostructures. *Nat Mater*, 2015, 14: 301–306
- 41 Yang J, Wang D, Han H, et al. Roles of cocatalysts in photocatalysis and photoelectrocatalysis. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 1900–1909
- 42 Liao T, Sun Z Q, Sun C H, et al. Electronic coupling and catalytic effect on H_2 evolution of MoS_2 /graphene nanocatalyst. *Sci Rep*, 2014, 4: 6256
- 43 Li Y G, Wang H L, Xie L M, et al. MoS_2 Nanoparticles grown on graphene: An advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 7296–7299
- 44 Britnell L, Ribeiro R M, Eckmann A, et al. Strong light-matter interactions in heterostructures of atomically thin films. *Science*, 2013, 340: 1311–1314
- 45 Kaasbjerg K, Thygesen K S, Jacobsen K W. Phonon-limited mobility in n-type single-layer MoS_2 from first principles. *Phys Rev B*, 2012, 85: 115317
- 46 Allain A, Kang J H, Banerjee K, et al. Electrical contacts to two-dimensional semiconductors. *Nat Mater*, 2015, 14: 1195–1205
- 47 Cui X, Lee G H, Kim Y D, et al. Multi-terminal transport measurements of MoS_2 using a van der Waals heterostructure device platform. *Nat Nanotechnol*, 2015, 10: 534–540
- 48 Yu W J, Liu Y, Zhou H L, et al. Highly efficient gate-tunable photocurrent generation in vertical heterostructures of layered materials. *Nat Nanotechnol*, 2013, 8: 952–958
- 49 Ugeda M M, Bradley A J, Shi S F, et al. Giant bandgap renormalization and excitonic effects in a monolayer transition metal dichalcogenide semiconductor. *Nat Mater*, 2014, 13: 1091–1095
- 50 Fu L, Sun Y Y, Wu N, et al. Direct Growth of MoS_2 /h-BN heterostructures via a sulfide-resistant alloy. *ACS Nano*, 2016, 10: 2063–2070
- 51 Gutiérrez H R, Perea-López N, Elías A L, et al. Extraordinary room-temperature photoluminescence in triangular WS_2 monolayers. *Nano Lett*, 2013, 13: 3447–3454
- 52 Hinnemann B, Moses P G, Bonde J, et al. Biomimetic hydrogen evolution: MoS_2 nanoparticles as catalyst for hydrogen evolution. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 5308–5309
- 53 Fang H, Battaglia C, Carraro C, et al. Strong interlayer coupling in van der Waals heterostructures built from single-layer chalcogenides. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2014, 111: 6198–6202
- 54 Kozawa D, Carvalho A, Verzhbitskiy I, et al. Evidence for fast interlayer energy transfer in $MoSe_2/WS_2$ heterostructures. *Nano Lett*, 2016, 16: 4087–4093
- 55 Li M Y, Shi Y M, Cheng C C, et al. Epitaxial growth of a monolayer WSe_2 - MoS_2 lateral p-n junction with an atomically sharp interface. *Science*, 2015, 349: 524–528
- 56 Duan X D, Wang C, Shaw J C, et al. Lateral epitaxial growth of two-dimensional layered semiconductor heterojunctions. *Nat Nanotechnol*, 2014, 9: 1024–1030
- 57 Son Y, Li M Y, Cheng C C, et al. Observation of switchable photoresponse of a monolayer WSe_2 - MoS_2 lateral heterostructure via photocurrent spectral atomic force microscopic imaging. *Nano Lett*, 2016, 16: 3571–3577
- 58 Chen K, Wan X, Wen J X, et al. Electronic properties of MoS_2 - WS_2 heterostructures synthesized with two-step lateral epitaxial strategy. *ACS Nano*, 2015, 9: 9868–9876
- 59 Hong X P, Kim J, Shi S F, et al. Ultrafast charge transfer in atomically thin MoS_2/WS_2 heterostructures. *Nat Nanotechnol*, 2014, 9: 682–686
- 60 Rivera P, Schaibley J R, Jones A M, et al. Observation of long-lived interlayer excitons in monolayer $MoSe_2$ - WSe_2 heterostructures. *Nat Commun*, 2015, 6: 6242
- 61 Lin Y C, Ghosh R K, Addou R, et al. Atomically thin resonant tunnel diodes built from synthetic van der Waals heterostructures. *Nat Commun*, 2015, 6: 7311
- 62 Tongay S, Fan W, Kang J, et al. Tuning interlayer coupling in large-area heterostructures with CVD grown MoS_2 and WS_2 monolayers. *Nano Lett*, 2014, 14: 3185–3190
- 63 Gong Y J, Lei S D, Ye G L, et al. Two-step growth of two-dimensional $WSe_2/MoSe_2$ heterostructures. *Nano Lett*, 2015, 15: 6135–6141
- 64 Zhang J, Wang J H, Chen P, et al. Observation of strong interlayer coupling in MoS_2/WS_2 heterostructures. *Adv Mater*, 2016, 28: 1950–1956
- 65 Chen K, Wan X, Xie W, et al. Lateral built-in potential of monolayer MoS_2 - WS_2 in-plane heterostructures by a shortcut growth strategy. *Adv Mater*, 2015, 27: 6431–6437
- 66 Kang J, Tongay S, Zhou J, et al. Band offsets and heterostructures of two-dimensional semiconductors. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 012111

Summary for “过渡金属硫属化合物层间异质结构的可控制备和能源应用”

Controllable syntheses and energy related applications of MX₂ heterostructures

SHI JianPing^{1,2}, ZHOU XieBo^{1,2}, ZHANG ZhePeng² & ZHANG YanFeng^{1,2*}

¹ Department of Materials Science and Engineering, College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China;

² Center for Nanochemistry (CNC), College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

* Corresponding author, E-mail: yanfengzhang@pku.edu.cn

Two-dimensional (2D) layered materials have been a central focus of materials research since the discovery of graphene. Each layer in 2D layered materials consists of a covalently bonded and is weakly bound to neighboring layers by van der Waals interactions. This makes it feasible to mix and match highly disparate atomic layers to create a wide range of vertical heterostructures without the constraints of lattice matching and processing compatibility. In these heterostructures, different physical and chemical properties accompany with the stacked materials are combined, furthermore, many applications in electronic/optoelectronic devices and renewable energy storage/conversions are demonstrated. Notably, the controllable syntheses of large area, large domain size and intrinsic vertical heterostructures are the first step. In this review, recent research achievements towards the controllable syntheses and novel physical properties of MX₂/graphene and MX₂/MX₂ vertical heterostructures, as well as their applications in electrocatalytic/photocatalytic hydrogen evolution reaction are highlighted.

Firstly, by using a facile chemical vapor deposition (CVD) approach, high quality and coverage-tunable monolayer MoS₂/graphene vertical heterostructures on conventional Au foil substrates are demonstrated. The unique system is selected in view of the tunability of the coverage of MoS₂, or the densities of active sites in hydrogen evolution reaction (HER), as well as its compatibility with scanning tunneling microscopy/spectroscopy (STM/STS) observations. Spectroscopic characterizations reveal a quasi-freestanding monolayer MoS₂ feature, which is evidenced by a very weak n-doping effect and an intrinsic bandgap of MoS₂ in the MoS₂/graphene/Au sandwich, as obtained from STM/STS characterizations. Moreover, the exciton binding energy is also deduced by combining photoluminescence measurements. For monolayer MoS₂ synthesized on graphene/Au foils, a dramatic decrease of the bandgap from 2.20 to 0.30 eV occurs at the domain edge within a lateral distance of 6 nm, as evidenced by STM/STS observations. The edges of monolayer MoS₂ triangles on graphene/Au foils can thus be regarded as narrow-gap quantum wires considering of their reduced bandgaps. More intriguingly, the bandgap decrease at the domain edge is closely related to the rather high HER performance for MoS₂/graphene/Au foils comparing with that of MoS₂/Au foils.

Secondly, a growth-temperature-mediated two-step CVD strategy is designed to synthesize either MoS₂/WS₂ or WS₂/MoS₂ vertical heterostructures on Au foils in a controllable manner. The Au foil substrate is selected in view of its concurrently compatible with the growth of MoS₂ and WS₂ domains and even complete layers at considerably different temperatures. This unique growth system is also suitable for on-site STM/STS observations and direct photocatalysis applications. A dominant A-A stacked MoS₂/WS₂ and A-B stacked WS₂/MoS₂ heterostructures are selectively achieved and convinced by spherical-aberration corrected scanning transmission electron microscope (STEM) characterizations. The quasiparticle bandgap of MoS₂/WS₂/Au foils is unambiguously determined as 1.60±0.08 eV by STM/STS. More intriguingly, the as-grown MoS₂/WS₂ stacks is found to possess higher photocatalytic activity in HER than that of MoS₂, WS₂, and WS₂/MoS₂, due to the effective electron-hole separation and the fast electron transfer kinetics. Motivated by those observations, we believe that significant research interests would be sparked about the oriented syntheses and the versatile applications of MX₂-based heterostructures.

Finally, remaining challenges for the controllable syntheses and the large-scale applications of MX₂/graphene and MX₂/MX₂ vertical heterostructures are discussed, and the future research directions in the related fields are also proposed.

graphene, transition metal dichalcogenides, vertical heterostructures, electrocatalytic hydrogen evolution reaction, photocatalytic hydrogen evolution reaction

doi: 10.1360/N972016-01387